

<資料>溶銑予備処理(Ⅳ) : 脱りん, 脱硫に関する 工業的規模での研究

著者	井上 亮, 水渡 英昭, 大谷 正康
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	41
号	1
ページ	74-88
発行年	1985-09-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32878

溶銑予備処理 (IV)

脱りん, 脱硫に関する工業的規模での研究†

井上 亮* 水渡 英昭* 大谷 正康*

Hot Metal Pretreatment. (IV) Plant Scale Experiment on Dephosphorization
and Desulfurization.

By Ryo INOUE, Hideaki SUTO and Masayasu OHTANI.

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾において、溶銑予備処理に関する従来の研究のうち、ソーダ系フラックスと石灰系フラックスを用いた実験室規模での溶銑脱りん, 脱硫に関する特徴ある現象を中心に集録した。本稿はこれらのフラックスを用いた工業的規模での溶銑脱りん, 脱硫処理に関する現象をまとめ、両フラックスの相違を検討したものである。

2. 実験条件

2.1 ソーダ系フラックス

工業的規模で行われたソーダ系フラックスによる溶銑予備処理実験の条件を Table 1 に示す。

従来、溶銑予備処理におけるソーダ灰使用の目的は脱硫が主であり^{2)~4), 6)}、また、脱硫とともに起る脱窒であった^{5), 7)}。脱硫および脱窒はソーダ灰添加初期に進行するため、Si 濃度の高い溶銑に少量のソーダ灰を添加して処理を行っていた⁵⁾。ソーダ灰量が多くなれば、脱硫、脱窒、および脱珪のほかに脱りんが起ることが報告されている⁵⁾。低 Si 溶銑をソーダ灰処理するとスラグ中の P_2O_5 濃度が高くなり、スラグが固化することがいわれている⁵⁾。これらの工業的規模の実験は溶銑鍋または混銑炉にあらかじめソーダ灰を装入し、そこに溶銑を注ぎ込む方法^{2)~5)}、あるいは高炉出銑樋で溶銑に添加する方法⁴⁾によって行われた。その後、トピード・カーにおいて窒素をキャリアガスとしたソーダ灰吹込み法が実施され、従来より少ないソーダ灰量で極低硫銑が得られている⁹⁾。

我国において時代の趨勢とともに脱珪処理を含む溶銑予備処理の重要性が認識されるにつれて、各種フラックスによる脱りん, 脱硫についての研究が盛んになった。

ソーダ灰による溶銑予備脱りん処理の実験方法はつぎのように大別される。

a) 窒素またはアルゴンによる攪拌を行いながら Na_2CO_3 のみを上置きする^{9), 12)}。

†昭和60年5月29日受理

*東北大学選鉱製錬研究所

1) 井上 亮, 水渡英昭, 大谷正康: 選研彙, **40** (1984), 199.

2) Senfter, E.: Stahl u. Eisen, **58** (1938), 13.

3) Lennings, W.: Stahl u. Eisen, **58** (1938), 25, 52.

4) Theisen, N.: Stahl u. Eisen, **58** (1938), 773.

5) Haastert, H. P.; Köhler, E.; Schürmann, E.: Stahl u. Eisen, **83** (1963), 204; **85** (1965), 1588.

6) Domalski, W.; Fabian, K.; Nolle, D.: Stahl u. Eisen, **88** (1968), 906.

7) Schürmann, E.; Köhler, E.; Haastert, H. P.: Stahl u. Eisen, **89** (1969), 349.

- b) 同様の方法で酸素上吹きを併用^{14),21),22)}.
- c) ガス攪拌, 酸素上吹きを行いながら Na_2CO_3 と酸化鉄の混合物を上置きする^{10),15)}.
- d) 窒素をキャリアガスとして Na_2CO_3 を吹込む^{11),17),22),25)}.
- e) 同様の方法で酸素上吹きを併用^{19),23)}.
- f) 窒素と酸素の混合ガスによる Na_2CO_3 と酸化鉄の混合フラックスの吹込み^{13),16)}.
- g) 同様の方法で鉄鉱石を上置き¹⁸⁾.

これらの方法はいずれも溶銑鍋あるいはトピード・カー内での処理であるが、樋型炉による連続精錬を、酸素上吹きを併用した Na_2CO_3 上置き法により行った実験も報告されている^{20),24)}. また、ソーダ灰供給速度を変えることによって処理時間の影響を調べた実験結果によれば、ソーダ灰を短時間で添加すると効果があると論じられている²²⁾.

2.2 石灰系フラックス

石灰系フラックスによる溶銑予備処理について、工業的規模での実験条件を Table 2 に示す.

石灰系フラックスによる溶銑の脱硫処理は、 CaC_2 のみを用いる方法^{29)~31)}、湯の攪拌のための発泡剤としてジアミド・ライム³²⁾ または CaCO_3 ³⁶⁾ を用いる方法が示されている. 実験室規模の実験において、 CaC_2 に CaCl_2 または CaF_2 を混合することにより、 CaC_2 表面の脱硫生成物である CaS が溶解し CaC_2 が溶湯に常に接して脱硫率が上昇することが報告されている⁷⁵⁾. この実験結果をもとに実操業規模で CaC_2 と CaF_2 の混合物による脱硫実験を行ったところ、脱硫率のわずかな上昇が認められた³⁹⁾. CaC_2 を用いない脱硫処理において、フラックスとして CaO , CaF_2 , C の混合物³⁴⁾, CaO , CaCO_3 , CaF_2 , C の混合物^{37),56),58)} が報告されている. 溶銑にあらかじめ Al を加え、 CaO を窒素により吹込む方法では少量のフラックス原単位で効率良く脱硫が進行している⁴⁸⁾.

石灰系フラックスでは脱りんのために高い酸素ポテンシャルが必要であることから、従来、脱硫と同時に脱りん処理を行うことは不可能と考えられていた. さらに、高塩基度操業における滓化不良により反応速度が低下し、処理時間の遅延、反応効率の低下が起ることから、同一フラックスによる脱りん、脱硫は困難とみなされていた. しかし、 CaF_2 , CaCl_2 などの媒溶剤を添加することにより、スラグの滓化性が向上し、低温で高塩基度スラグが生成して、脱りん、脱硫が可能になった. 石灰系フラックスによる溶銑予備処理は耐火物など既存の技術を基礎とした低コストの処理技術である点が特徴である.

石灰系フラックスによる溶銑予備脱りん処理の実験方法はつぎのように分類される.

- a) フラックスを上部添加し、酸素上吹きを併用^{28),50),51),57),69)}.
- b) 機械的な攪拌を行いながらフラックスを上部添加し、酸素上吹き⁶⁴⁾または鉄鉱石の分割添加⁴¹⁾を併用.
- c) 窒素による攪拌を行いながらフラックスを上部添加⁴⁹⁾.
- d) 同様の方法で酸素上吹きを併用^{27),66)}.
- e) 機械的な攪拌を行いながらフラックスを上部添加し、酸素を吹込む^{33),47)}.
- f) フラックスを窒素により吹込む^{45),60),65),66),72)}.

8) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, **63** (1977), S 622.

9) Bahout, B.; Bienvenu, Y.; Denier, G.: Ironmaking and Steelmaking, **4** (1978), 162.

10) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, **66** (1980), A141.

11) 丸山雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, **66** (1980), A145; **67** (1981), 323; 日本鉄鋼協会融体精錬反応部会資料, SRR 55/3-8.

12) 喜多村実, 川崎正蔵, 伊東修三, 松井秀雄, 木村雅保, 藤本英明: 鉄と鋼, **67** (1981), S 226.

13) 小沢三千晴, 岡野 忍, 松野淳一, 野崎 努, 大森 尚, 橘 林三: 鉄と鋼, **67** (1981), S 939.

Table 1 Experimental conditions

Flux		Reaction Vessel
	Consumption (kg/ton HM)	
Na_2CO_3	4~20	Ladle
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$	28~41	35 ton Ladle
Na_2CO_3	5	BF runner/Torpedo
Na_2CO_3 (+ SiO_2 , NaCl , KCl)	1~20	Ladle
Na_2CO_3	5~30	Ladle
Na_2CO_3	20	Ladle
Na_2CO_3	20	80 ton Ladle, N_2 bubbling
Na_2CO_3	1.5~6.5	200 ton Torpedo
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mill scale}$, O_2 top blow	10~60	200 ton Ladle, N_2 bubbling
Na_2CO_3	8~30	250 ton Ladle
Na_2CO_3	—	Ladle, Ar bubbling
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ore} + \text{O}_2$	~30	170 ton Torpedo
Na_2CO_3 , O_2 top blow	10~20	200 ton Ladle, N_2 bubbling
Na_2CO_3 , O_2 top blow	—	Ladle
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{sintered ore}$	5~18	175 ton Ladle
Na_2CO_3 , O_2 top blow	3~22	400 ton Torpedo
Na_2CO_3 , O_2 top blow	13~25	Trough-type continuous refining furnace
Na_2CO_3 (O_2 top blow)	20	200 ton Ladle, N_2 bubbling
Na_2CO_3	0~6	80 ton Furnace

g) 同様の方法で酸素上吹き^{43),46),50),51),59),61),66),68),73)}, 酸化鉄の上部添加⁵³⁾または酸素吹込み^{49),53),57)}の併用.

h) フラックスを酸素^{26),42),54),55),70),74)}または酸素と窒素の混合ガス^{16),52),62),63)}により吹込む.

これらはいずれも溶銑鍋あるいはトピード・カー内での処理であるが、樋型炉において溶銑流に酸素を上吹きしながら、フラックスを連続的に上部添加した実験がある^{55),88)}. 溶銑予備処理炉として底吹き転炉^{54),55)}および転炉⁴⁴⁾も用いられた. 最近、高炉樋でフラックスを空気により溶銑流に吹付ける実験が行われ、効率の良い脱りん⁶⁷⁾, 脱硫⁷¹⁾が認められている.

14) 山田健三, 確井 務, 岩崎克博, 田口喜代美, 小倉英彦, 栗山伸二: 鉄と鋼, **67** (1981), S 944.

15) 喜多村実, 上仲俊之, 伊藤修三, 松井秀雄, 木村雅保: 鉄と鋼, **68** (1982), S 12.

16) 岡野 忍, 小沢三千晴, 野崎 努: 日本金属学会会報, **21** (1982), 546.

17) 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康, 植木弘満: 鉄と鋼, **68** (1982), S 958.

18) 田中 功, 鹿子木公春, 権藤宇一, 内村鉄男, 稲富俊隆, 槌永雅光: 鉄と鋼, **69** (1983), S 143.

19) 山崎 勲, 姉崎正治, 広木伸好, 藤田清美, 高橋 明, 池宮洋行: 鉄と鋼, **69** (1983), S 946.

(soda-based flux).

Charging Method	Temp. (°C)	Time (min)	Ref.	
Bottom charge*	—	—	2	Senfter
Bottom charge*	1,232~1,347	—	3	Lennings
Top charge/Bottom charge*	1,260~1,310	—	4	Theisen
—	—	—	5	Haastert et al.
Bottom charge*	—	—	6	Domalski et al.
—	—	—	7	Schürmann et al.
Top charge	1,250	20	8	Nisshin Steel, Kure
N ₂ injection	—	~45	9	IRSID
Top charge	1,330	60	10	Nippon Kokan, Fukuyama
N ₂ injection	—	—	11, 17	Sumitomo Metal, Kashima
Top charge	—	—	12	Kobe Steel, Kakogawa
N ₂ +O ₂ injection	1,240	—	13, 16	Kawasaki Steel, R. Lab.
Top charge	1,200~1,380	~45	14, 21	Nippon Kokan, Fukuyama
Injection	—	5~15	15	Kobe Steel, Kakogawa
N ₂ injection (+ore top charge)	—	—	18	Nippon Steel, Yawata
N ₂ injection	1,200~1,330	~15	19, 23	Sumitomo Metal, Kashima
Top charge	1,250~1,320	—	20, 24	Nippon Steel, R & D Lab. III
Top charge or N ₂ injection	—	11~40	22	Nippon Kokan, Fukuyama
Injection	—	3~5	25	Kobe Steel, Kobe

* Na₂CO₃ charged on the bottom of vessel before hot metal addition.

3. 脱りん、脱硫反応に関する諸因子

3.1 初期シリコン濃度

溶銑予備処理ではメタル中の初期 Si 濃度は主要な因子の一つである。これはフラックスが脱珪反応に消費されることのほかに、生成スラグ塩基度にも影響をおよぼすからである。

ソーダ灰単味で処理を行う場合、溶銑からの Si、P および Mn の除去率はソーダ灰量に比例するが、脱硫、脱窒はソーダ量の少ない添加初期において進行している⁵⁾。初期 Si 濃度が高い(約0.1%以上)と脱りんよりも脱珪、脱硫が優先される^{13),23)}が、初期 Si 濃度が低ければ脱珪、脱りんおよび脱硫が同時に進行する^{9),13)}。しかし脱りん反応と初期 Si 濃度との関係はフラックス量に依存する。

20) 山本里見, 石川英毅, 藤掛陽蔵, 吉井正孝, 坂口庄一, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **69** (1983), 1585.21) 山田健三, 確井 務, 岩崎克博, 小倉英彦, 栗山伸二, 山瀬 治: 鉄と鋼, **69** (1983), 1841.22) 半明正之, 小倉英彦, 栗山伸二, 山瀬 治, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, **69** (1983), 1849.23) 丸川雄浄, 姉崎正治, 山崎 勲: 鉄と鋼, **69** (1983), 1856.

Table 2 Experimental conditions

Flux		Reaction Vessel
	Consumption (kg/ton HM)	
CaO(94%)+CaCO ₃ (3%)+CaF ₂ (3%)+O ₂	39	23 ton Furnace
CaO+CaF ₂ +SiO ₂ +Fe ₂ O ₃ , O ₂ top blow	30~100	1 ton Ladle, N ₂ bubbling
CaO+CaF ₂ +Fe ₂ O ₃ , O ₂ top blow	—	50 ton LD furnace
CaC ₂	5	N ₂ gas-lift mixing reactor
CaC ₂	2~4	60 ton Ladle, Mechanical stirring
CaC ₂	1.4~5.8	300 ton Torpedo
CaC ₂ (65%)+Diamido-Lime(35%)	2~5	350 ton Torpedo
CaO(16~24%)+SiO ₂ (5~6%)+T. Fe(40~48%), O ₂ injection	—	45 ton Ladle, Mechanical stirring
CaO(90%)+CaF ₂ (5%)+C(5%)	2~5	70 ton Ladle, Mechanical stirring
CaO+CaF ₂ +SiO ₂ +Ore+Bauxite, O ₂ top blow	4~5 kg/min	Trough type furnace
CaC ₂ +CaCO ₃ +C	2~5	350 ton Torpedo
CaO(60%)+CaCO ₃ (25%)+CaF ₂ (3%)+C(12%)	1.5~8	260~340 ton Torpedo
CaO+CaF ₂ +Sintered Ore, O ₂ top blow	—	Trough-type continuous refining furnace
CaC ₂ +CaF ₂ (0~20%)	0.5~15	Circulating counter current flow
CaO(24%)+CaC ₂ (70%)+MgF ₂ (1%)+C(5%)	~2	Torpedo
CaO(50%)+CaCl ₂ (19%)+Ore(31%), Ore	39	70~85 ton Ladle, Mechanical stirring
CaO+CaCl ₂ +CaF ₂ (+O ₂), Ore top charge	—	6 ton Ladle
CaO+CaF ₂ +Ore(+Na ₂ CO ₃), O ₂ top blow	20~38	9~15 ton Furnace
CaO+O ₂ , CaF ₂ top charge	—	K-BOP
CaO+O ₂	—	LD-KG
CaO(36%)+CaF ₂ (9%)+Scale(55%)	~55	320 ton Torpedo
CaO+CaF ₂ +Scale, O ₂ top blow	2~9	9~15 ton Furnace
CaO(90%)+CaF ₂ (5%)+C(5%), CaC ₂	66~100	45 ton Ladle, Mechanical stirring
LD slag(30%)+Ore(70%) or CaO(28%)+CaF ₂ (7%)+Ore(65%), O ₂ injection	100~142	
CaO(42.5%)+CaF ₂ (15%)+Ore(42.5%)+O ₂	~33	170 ton Torpedo
CaO+Al	2~6	250 ton Torpedo
CaO+CaF ₂ +FeO, CaO, O ₂ injection	46~77	50~93 ton Ladle, N ₂ bubbling
CaO+CaF ₂ +Scale(or Ore), O ₂ top blow	32~70	50 ton Ladle
CaO+CaF ₂ +Scale(or Ore), O ₂ top blow	5~46	250 ton Ladle
CaO(32~48%)+CaF ₂ (8~12%)+Scale(40~60%)+O ₂	20~40	50 ton Ladle, 600 ton Torpedo
CaO(44%)+CaF ₂ (6%)+Scale(44%)+Na ₂ CO ₃ (6%)+O ₂		
CaO, O ₂ injection (Scale top charge)	5~16(20~25)	45~60 ton Ladle
CaO(40%)+CaF ₂ (6%)+Ore(54%)+O ₂	51	230 ton Q-BOP
CaO(22~57%)+CaCO ₃ (35~70%)+CaF ₂ (3%)+C(5%)	~8	350 ton Torpedo

(lime-based flux).

Charging Method	Temp. (°C)	Time (min)	Ref.	
O ₂ injection	1,260~1,565	20	26	Davies
Top charge	1,350~1,465	30	27	Nippon Steel, Yawata
Top charge	1,300~1,600	10	28	Nippon Steel, Muroran
Top charge	1,306~1,460	15	29	Kobe Steel, Central R. Lab.
N ₂ injection	1,370	10	30	Kawasaki Steel, R. Lab.
Injection	—	—	31	Nippon Steel, Nagoya
N ₂ injection	—	6~8	32	Kawasaki Steel, Chiba
Top charge	1,200~1,370	40	33	Sumitomo Metal, Central R. Lab.
Top charge	1,320~1,420	10	34	Nippon Steel, Hirohata
Top charge	1,260~1,504	40	35	Fukuzawa et al.
N ₂ injection	—	—	36	Kawasaki Steel, Chiba
N ₂ injection	—	—	37	
Top charge	1,450~1,550	90	38	Nippon Steel, Process Tech. R & D Lab.
Top charge	1,465~1,535	~60	39	Kawasaki Steel, R. Lab.
Injection	—	—	40	Kawasaki Steel, Mizushima
Top charge	—	24	41	Nippon Steel, Hirohata
Top charge or O ₂ injection	—	—	42	
N ₂ injection	1,350~1,380	3~20	43	Kobe Steel, Central R. Lab.
Bottom injection Top blow	— —	10~15 —	44	Kawasaki Steel, Mizushima
N ₂ injection	—	40	45	Nippon Steel, Kimitsu
N ₂ injection	1,300~1,400	6 2	46	Kobe Steel, Central R. Lab.
Top charge	1,180~1,410	30~60	47	Sumitomo Metal, Central R. Lab.
(N ₂ +O ₂) injection	1,270	—	16	Kawasaki Steel, R. Lab.
N ₂ injection	—	25	48	Nippon Steel, Sakai
Top charge or N ₂ injection	—	14~27	49	Nippon Steel, Muroran
Top charge or N ₂ injection	1,270~1,330	20	50	Nippon Kokan, Technical R. Center
Top charge or N ₂ injection	—	—	51	Nippon Kokan, Keihin
(N ₂ +O ₂) injection	—	20	52	Nippon Steel, Oita
N ₂ injection	—	10~15	53	Nippon Steel, Muroran
O ₂ bottom injection	1,350~1,400	2~4	54, 55	Kawasaki Steel, R. Lab.
Injection	—	—	56, 58	Kawasaki Steel, Chiba

Table 2 Experimental conditions

Flux		Reaction Vessel
	Consumption (kg/ton HM)	
CaO(31~35%)+CaF ₂ (15~20%)+Scale(45~54%), O ₂ top blow	13~62	Ladle, N ₂ bubbling
CaO(22~26%)+CaF ₂ (11~14%)+Scale(60~67%)	18~84	
CaO(30%)+CaF ₂ (0~5%)+CaCl ₂ (10~15%)+Iron oxide(55%), O ₂ top blow	~40	230 ton Ladle
CaO+CaF ₂ +CaCl ₂ +Sintered Ore	50	250 ton Torpedo
CaO(36%)+CaF ₂ (18%)+Iron oxide(46%), O ₂ top blow	8~55	250 ton Ladle
CaO(15~36%)+CaF ₂ (0~15%)+Ore(49~75%) (+O ₂)	20~40	100 ton Ladle
CaO(42%)+CaF ₂ (16%)+Ore(42%)+O ₂	—	270 ton Ladle
CaO(28%)+CaF ₂ (5%)+CaCl ₂ (4%)+Ore(63%), O ₂ top blow	45	100 ton Ladle, Mechanical stirring
CaO(31%)+CaF ₂ (4%)+CaCl ₂ (3%)+Ore(62%)	45	
CaO(35%)+CaF ₂ (5%)+CaCl ₂ (5%)+Scale(55%)	25	290 ton Torpedo
CaO(43%)+CaF ₂ (14%)+Scale(43%), CaO(39%)+CaF ₂ (11%)+Scale(39%)+Na ₂ CO ₃ (11%), O ₂ top blow	20~38	9~15 ton Furnace
CaO(20~30%)+CaF ₂ (10~15%)+Scale(50~70%) +O ₂	30~60	BF runner
CaO+CaF ₂ +Scale(Mn ore), O ₂ top blow	17~34	80 ton Furnace
CaO+CaF ₂ +Scale(Mn ore)(+CaCl ₂), O ₂ top blow	32~45	—
CaO+CaF ₂ +CaCl ₂ +Sintered ore+O ₂	—	600 ton Torpedo
CaCO ₃ +CaF ₂	10~20	BF runner
CaO+CaF ₂ +Iron oxide	—	350 ton Torpedo
CaO+CaF ₂ +Scale+Ore+O ₂	32~56	35 ton Furnace

石灰系フラックスを用いた実験において、予備脱珪を行わなくても脱硫が進行しており^{29), 48)} フラックス原単位の増加に伴って脱硫率は増加している^{34), 37), 40), 45), 48), 57)}。初期Si濃度が高ければ(約0.1%以上)脱りん反応は初期に停滞している^{51), 52), 54)}。一定フラックス量では、初期Si濃度が低いほど脱りん速度は大きく²⁷⁾、脱りん率も高い^{44), 49)}。予備脱珪を行わない溶銑にCaO, CaF₂, CaCl₂, ミルスケールの混合物を窒素で吹込んだ実験において、脱りん反応は初期に停滞するが、脱りん反応開始時の湯面上スラグのCaO/SiO₂濃度比は1.8~3.0であったと報告されている⁶⁵⁾。CaO, CaF₂, 鉄鉱石の混合フラックスを酸素により底吹きした実験において、溶銑中の懸濁スラグ粒のEPMA分析から、CaO/SiO₂濃度比が1.5を超えるとスラグ粒中のP₂O₅濃度が急激に増加することが示されている⁵⁵⁾。

24) 山本里見, 石川英毅, 藤掛陽蔵, 斎藤 力, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **69** (1983), 1871.

25) 大西稔泰, 高木 弥, 猪飼善弘, 勝田順一郎, 武林俊治, 小倉哲造: 鉄と鋼, **70** (1984), S127.

26) Davies, E.: JISI, **197** (1961), 271.

27) 稲富 実, 片山裕之, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **60** (1974), S86.

28) 伊藤幸良, 岡島忠治, 河内雄二, 桑原達朗, 岩田健雄, 高橋紀夫: 鉄と鋼, **62** (1976), S79.

29) 成田貴一, 佐藤義智, 森 隆資, 伊藤孝道, 久次米章: 鉄と鋼, **62** (1976), 962.

30) 中西恭二, 別所永康, 江島彬夫, 久我正昭, 香月淳一, 今井卓夫, 柿元史生, 数土文夫: 鉄と鋼, **63** (1977), S119; **64** (1978), 1528.

(lime-based flux). (continued)

Charging Method	Temp. (°C)	Time (min)	Ref.	
N ₂ top blow	—	40	57	Sumitomo Metal, Wakayama
N ₂ injection or top charge	1,250~1,350	—	59	Nippon Kokan, Keihin
Injection	1,260~1,370	20	60	Nippon Steel, Yawata
N ₂ injection	1,215~1,375	27	61	Nippon Kokan, Technical R. Center
Top charge or (N ₂ +O ₂) injection	1,260~1,376	40	62	Kawasaki Steel, R. Lab.
(N ₂ +O ₂) injection	—	30	63	Kawasaki Steel, Mizushima
Top charge	1,293~1,360	20	64	Nippon Steel, Hirohata
N ₂ injection	1,250~1,350	20~120	65	Nippon Steel, Kimitsu
N ₂ or Ar injection Top charge (N ₂ bubbling)	1,270~1,370	20	66	Kobe Steel, Central R. Lab.
Air top blow	—	—	67	Nippon Kokan, Fukuyama
Injection	—	8~18	68, 73	Kobe Steel, Kobe
Top charge (CaO injection)	1,250~1,300	—	69	Nippon Kokan, Fukuyama
O ₂ injection	1,280~1,390	—	70	Nippon Steel, Oita
Top blow	—	—	71	Nippon Kokan, Fukuyama
N ₂ injection	—	—	72	Kawasaki Steel, Chiba
O ₂ injection	1,260~1,360	—	74	Sumitomo Metal, Wakayama

3.2 酸化剤

(1) ソーダ系フラックス

ソーダ灰と鉄鉱石の混合フラックスを酸素とともに溶銑中に吹込んだ実験において、脱りん量は供給した全酸素量に比例して上昇している^{13), 16)}。この理由は炭素が供給された酸素によって燃焼し、ソーダ灰との反応に関与しなくなったため、ソーダ灰が効率良く脱りん反応に関与したことが考えられている¹⁶⁾。

酸素上吹き併用の効果として、反応に関与する酸素ポテンシャルを高く保つ^{21), 23)}ことのほかに、ソーダのスラグ中への歩留り向上^{16), 21), 23)}が考えられる。後者の現象は酸素によりメタル中の炭素濃度が低下してソーダ灰と炭素との反応が抑制され^{16), 21)}、さらに気相中の PO_2 、 P_{CO_2} が上昇し一旦生成した Na ガスが再燃焼してスラグ中にソーダが残留しやすくなる²¹⁾ことにより説

31) 北西 頌, 竹村洋三, 小林 功: 鉄と鋼, **63** (1977), S 619.

32) 馬田 一, 数土文夫, 永井 潤, 岡崎有登, 香月淳一: 鉄と鋼, **63** (1977), S 620.

33) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡崎 卓, 松尾 享, 川見 明: 鉄と鋼, **63** (1977), 1801.

34) 東口方也, 本吉 実, 松永 久, 児玉文男, 大矢龍夫: 鉄と鋼, **64** (1978), A 21.

35) 福沢 章, 中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 三井達郎, 尾崎 太: 鉄と鋼, **64** (1978), 2109.

36) 山中啓充, 山田純夫, 馬田 一, 数土文夫, 永井 潤, 三枝 誠: 鉄と鋼, **65** (1979), S 152.

37) 山田純夫, 数土文夫, 永井 潤, 坪田 治, 江見俊彦: 鉄と鋼, **65** (1979), S 153.

明される。また、界面の酸素ポテンシャルが増大することにより SiO_2 , P_2O_5 が生成しやすくなって Na_2O の活量が低下し、ソーダが安定化する²¹⁾。このことから、同一ソーダ灰量、同一温度では酸素吹きを併用することにより、スラグ塩基度は数倍高くなっている²¹⁾。ソーダ灰を窒素で溶銑中に吹込んだ実験において、酸素上吹きを併用することにより、上吹きを行わない場合にくらべ、脱炭量にさして差異なく脱りん反応が起っている²³⁾。この際、スラグ中の遊離炭素濃度も低下したことより、酸素はスラグ中の遊離炭素を燃焼することのみ寄与したと考えられている。

(2) 石灰系フラックス

石灰系フラックスでは脱りんのために高い酸素ポテンシャルが必要であることから酸化剤添加は不可欠である。

酸化鉄を分割して上部添加する方法および酸素を上吹きする方法において、供給酸素原単位の増加に伴って脱りん量またはりん分配比が上昇している^{53), 61), 66)}。しかし、ある値以上では一定となる⁶⁶⁾。この理由は酸素の供給速度が大きくなるほど酸素ポテンシャルが上昇し脱りん反応に望ましくなるが、酸素量が過多になると脱炭が脱りんより優先されることにある^{41), 61), 64)}。酸素の上吹き法および酸化鉄の上部添加法においては、脱炭抑制のために酸素供給速度を抑える必要のあることが指摘されている^{27), 28), 41), 64)}。フラックスを酸素を用いて溶銑中に吹込んだ実験では送酸速度を上げるほど脱りん速度は大きくなっている^{42), 52), 63)}。この場合、処理前後のメタル中成分の変化から、脱珪反応に消費された以外の酸素量に対して脱りん量、脱炭量が比例して大きくなっている。

CaO を酸素により吹込むと、羽口近傍で $\text{CaO-Fe(Mn)O(-SiO}_2\text{)}$ 系スラグ融体が生成し脱りん反応に関与するが、浮上過程でスラグ中の FeO , MnO が還元されて、全鉄濃度の低い流動性の悪い湯面上スラグが生成される⁵⁵⁾。このことは実験室規模の研究^{76), 77)} において羽口先付着物および溶銑中懸濁スラグ粒の EPMA 分析結果からも明らかにされている。その結果、若干の脱硫反応が起り、復りん反応は抑制される。一方、 CaF_2 を含むフラックスを吹込んだ場合、浮上過程における脱りん反応は同様に進行する。 CaF_2 添加の影響により湯面上スラグの流動性が向上して脱硫反応が進行するが、同時に復りん反応も生じやすくなると考えられる。このため、酸素上吹きまたは酸化鉄の上部添加は復りん防止に役立つが脱硫反応には逆効果である⁶⁶⁾。

酸化剤として酸素と酸化鉄の相違をまとめるとつぎのとおりである。

- i) 酸素を用いると浴温度は上昇する。その理由は酸素と炭素との反応が発熱反応であるのに対し、酸化鉄と炭素との反応は吸熱反応であることのほかに、酸素による CO の二次燃焼が起ることも考えられる。
- ii) 酸素上吹きよりも酸化鉄上部添加の方が最終スラグ中の全鉄濃度は高くなる⁴⁷⁾。
処理後のスラグ中の全鉄濃度については以下の現象が観察されている。
 - i) ソーダ系フラックスの方が石灰系フラックスよりも処理後のスラグ中の全鉄濃度は少ない¹¹⁾。
 - ii) 両フラックスとも吹込み法が上部添加法よりも全鉄濃度は低い^{65), 66)}。
- iii) 酸素吹きよりも Fe_2O_3 添加の方が全鉄濃度は高くなる⁴⁷⁾。
- iv) 羽口で採取したスラグ中の全鉄量は湯面上スラグのそれよりも多い。その理由はスラグが浮上過程でメタル中の C , Si により還元されるためである。

38) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 梶岡博幸, 吉井正孝: 鉄と鋼, 65 (1979), S 214.

39) 斎藤健志, 小口征男, 藤井徹也, 住田則夫, 江島彬夫, 芹沢保文, 高橋洋光: 鉄と鋼, 65 (1979), S 224.

40) 飯田義治, 大森 尚, 難波明彦, 日名英司: 鉄と鋼, 65 (1979), S 225.

溶銑予備処理時のメタルおよびスラグ中の酸素ポテンシャルについて、種々の研究がなされている。

窒素による浴の攪拌を行い、酸素上吹きを併用してソーダ灰を上部添加した実験において、メタル中の酸素活量 a_O を固体電解質により測定した結果、初期に 10ppm であったのが処理の進行とともに徐々に低下して、処理終了時点では 1~3ppm となった²¹⁾。窒素によるソーダ灰の吹込み実験において、スラグ中の全鉄濃度から FeO の活量係数を用いて酸素ポテンシャル P_{O_2} を算出すると、酸素上吹き併用の場合、 $P_{O_2}=3.3 \times 10^{-17}$ atm、酸素上吹きがない場合、 $P_{O_2}=4.5 \times 10^{-16}$ atm となって、酸素上吹きの効果が現れている²³⁾。

酸化鉄を含む石灰系フラックスを上部添加し機械攪拌を行った場合、スラグ中の FeO 濃度から求めた P_{O_2} がメタル中の C 濃度から求めた P_{O_2} の約100倍であったことから、酸化鉄は徐々にしか還元されずスラグの P_{O_2} が高く保たれたまま脱りんが進行すると述べられている⁴⁷⁾。これに対し、固体電解質による実測では石灰系フラックスを上部添加した場合、攪拌の無い条件下では湯面スラグ中の全鉄濃度が高くてもスラグ/メタル界面の P_{O_2} はメタル中の C 濃度と CO 1 気圧で決まる P_{O_2} に近いことが示されている⁶²⁾。窒素と酸素の混合ガスによる石灰系フラックスの吹込み実験では固体電解質によるメタル中の P_{O_2} 測定により、ランス羽口近傍が最も P_{O_2} が高く、 $P_{O_2}=10^{-12} \sim 10^{-13}$ atm と推定され、浴表面に近づくにつれて低下して、湯面上スラグ近傍では $P_{O_2}=4 \times 10^{-15}$ atm と報告されている⁶²⁾。また、湯面上スラグ近傍のメタル中の P_{O_2} は湯面上スラグ中の FeO 濃度とともに増加している。CaO, CaF₂, 鉄鉱石の混合フラックスの酸素による底吹き実験において、溶銑中のスラグ粒の全鉄濃度から算出した a_O は 0.004~0.008 であり、羽口近傍に $a_O=0.033$ の過酸化域が存在することが示されている⁵⁵⁾。

3.3 フラックス添加方法

(1) ソーダ系フラックス

酸素上吹きを行わないで、ソーダ灰と鉄鉱石の混合フラックスを溶銑中に吹込むと、窒素による攪拌を併用したフラックス上部添加法よりも脱りん率は向上する¹¹⁾。これは酸素上吹きを併用しないと、上置き法よりも吹込み法の方が Na 歩留りが良いためと考えられる。

フラックス吹込み効果としてつぎの3点が考えられる。

- i) 反応界面積が増大する^{11), 22)}。
- ii) メタル浴の静鉄圧が反応生成物の蒸発を抑制する^{11), 22)}。
- iii) 浮上過程における反応^{9), 11)}。

ii) の効果は窒素によるソーダ灰吹込みでは認められないとの報告²²⁾があり、実験室における脱硫実験でも確認されている⁷⁸⁾。他方、ソーダ灰と鉄鉱石の混合フラックスを窒素により吹込んだ実験では ii) の効果が認められている¹¹⁾。

処理時間についてつぎのような報告がなされている。

ソーダ灰上部添加法において酸素の上吹き速度を一定にして、ソーダ灰供給速度を2倍、処理時間を1/2倍にすること(高速処理)により、処理時の酸素原単位が低下して最終炭素濃度が上昇する結果、 a_O が低下する²²⁾。また、酸素原単位が低下することにより溶銑温度が低下し、塩

41) 山広実留, 高島 靖, 松永 久, 有馬良士, 梅沢一誠, 殿村重彰: 鉄と鋼, **67** (1981), S 181.

42) 梅沢一誠, 二杉憲造, 有馬良士, 松永 久: 鉄と鋼, **67** (1981), S 182.

43) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥, 勝田順一郎, 佐々木真敏: 鉄と鋼, **67** (1981), S 184.

44) 永井 潤, 山本武美, 大森 尚, 武 英雄, 橋 林三, 藤山寿郎: 鉄と鋼, **67** (1981), S 268.

45) 中島啓之, 関 博, 高崎義則, 盛田隆夫, 後藤裕規, 住田守弘: 鉄と鋼, **67** (1981), S 936.

46) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥, 勝田順一郎, 佐々木真敏: 鉄と鋼, **67** (1981), S 937.

基度は上昇するが最終P濃度には影響しない²²⁾。脱硫は高速処理により著しく向上している²²⁾。窒素によるソーダ灰吹込み法では、ソーダ灰供給速度を大きくする方法(高速処理)を用いても、ソーダ灰原単位当りの脱りん量は同じであると述べられている¹⁹⁾。酸素上吹き併用で、ソーダ灰上部添加法の高速処理と窒素による吹込み法の高速処理とを比較すると、生成スラグの $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 濃度比が同じ場合は吹込み法の方がりん分配比は高くなるが、同一ソーダ灰原単位で比較すると、上部添加法の方が高い²²⁾。この理由は、吹込み法ではメタルの炭素濃度の高い所にソーダ灰が添加されるためNaの酸化損失が大きくなり、生成スラグ塩基度の低下およびスラグ量の減少を招くからである²²⁾。

攪拌力の影響について従来の研究結果をまとめるとつぎのとおりである。

窒素によるソーダ灰と鉄鉱石の混合フラックスの吹込み法においては、攪拌力が強いほど脱りん率、脱硫率が向上することが示されている¹⁸⁾。一方、酸素上吹きを併用したソーダ灰上部添加法において、窒素による攪拌が強いほど、酸素量の脱りん率への影響は大きい²¹⁾。この理由はつぎのように考えられる。攪拌はP、CおよびOなどの物質移動を促進させ、CによるNa損失反応も助長される。このため、酸素上吹きの効果が重要になる。また、攪拌力が強くなるとPの移動は促進されるが、Cによる脱酸反応も進行しやすくなって溶銑の過酸化が低減され¹⁴⁾、 a_{O} が低下するため脱りん反応が起りにくくなると説明される²¹⁾。酸素上吹きを併用するならば、ソーダ灰吹込み法は上部添加法と比較して攪拌力が強い分だけ処理時間を短縮できる²²⁾。

ソーダ灰処理における上部添加法と吹込み法の違いについて明らかにされている点は吹込み法の方が脱硫率が高く、生成スラグ中の全鉄量も少ないことである。また、添加法に関係なく処理時間の方を短くすることが重要であり、攪拌力については強いほどよいとはいえない。

(2) 石灰系フラックス

脱硫のみを対象とした実験において、ガス攪拌、機械攪拌および環流攪拌のいずれにおいても攪拌力が強いほど脱硫反応は促進される^{29), 34)}。吹込み法ではフラックスの溶銑内滞留時間が長いほど脱硫剤の反応効率が良いと報告されている^{31), 32)}。しかし、実験室規模での研究から、攪拌の効果には限度があることが示されている⁷⁹⁾。

脱りんを主に考えた場合には、以下のように論じられている。

フラックスを上部添加し、機械またはガスによる攪拌力を強化すると、反応界面積が増加し、脱りんが優先的に生じる^{41), 64)}。また、脱りん率とともに脱硫率も増加するといわれている⁴⁹⁾。酸素上吹きを併用した場合、ハードブローによりスラグ-メタル間反応が促進される³⁵⁾。超ソフトブローでは脱炭が抑制されて脱りんが促進される^{27), 28)}。添加したフラックスの滓化が順調であれば、酸素上吹き併用のフラックス上部添加法と酸素によるフラックス上吹き法とでは脱りん速度および脱りん率に差はないと報告されている²⁷⁾。

フラックスの吹込み法においても攪拌力が大きいほど脱りん率は高い⁸⁰⁾。また、脱りん量と脱マンガン量の比が大きくなり、優先脱りんが進行している⁶³⁾。攪拌力の強化および処理時間の短縮の目的でランスを2本用いて高速処理を行っている例もある⁸¹⁾。CaO、CaF₂、鉄鉱石混合フラックスの酸素による底吹きでは、脱りん反応について浮上過程での反応の寄与が大きい、攪拌

47) Ikeda, T.; Matsuo, T.: Trans. ISIJ, **22** (1982), 495.

48) 庄司武志, 満尾利晴, 八太好弘, 尾野 均, 森 久, 甲斐 幹: 鉄と鋼, **68** (1982), 609.

49) 小野修二郎, 伊藤 虔, 佐藤信吾, 井上 隆, 名木 稔, 河内雄二: 鉄と鋼, **68** (1982), S 295.

50) 中村英夫, 河井良彦, 川上公成, 海老沢勉, 豊田剛治, 楯 昌久: 鉄と鋼, **68** (1982), S 298.

51) 楯 昌久, 榊井 明, 橋 克彦, 海老沢勉, 豊田剛治, 石坂 祥, 川上公成: 鉄と鋼, **68** (1982), S 299.

52) 桑原達朗, 稲葉東實, 吉田基樹, 金子敏行, 伊美哲生, 溝口庄三: 鉄と鋼, **68** (1982), S 964.

力を強くすることにより湯面上スラグ-メタル間反応も生じてくる⁵⁵⁾。このため、酸素は吹込み用と湯面上スラグ用に二分して供給した方が、脱りんに対する酸素の反応効率は高いと考えられる⁴²⁾。フラックスの吹込み法と上部添加法において、湯面上スラグ中の全鉄濃度と P_2O_5 濃度の間に明らかな関係が認められなかったことから、吹込み法では、脱りん反応は浮上過程、脱硫反応は湯面上スラグ-メタル間反応で生じていると考えられている⁶²⁾。従って、同一反応容器内で脱りんおよび脱硫反応を行わせることが可能であると述べられている⁶²⁾。このため、酸素上吹き併用は脱りん反応を促進するが脱硫反応を妨げることになる⁶⁶⁾。しかし、フラックスを窒素で吹込み、酸素上吹きを併用した場合には、湯面上スラグが高塩基度、低酸化鉄濃度となるため、復りん、復硫は問題にならないとの考えもある⁴⁶⁾。

酸素による CaO , CaF_2 , $CaCl_2$ 混合フラックスの吹込み法は、同じフラックスを上部添加し、酸素のみを吹込んだ場合と比べて、脱りん、脱硫速度および脱りん、脱硫率は大きい⁴²⁾。 CaO を窒素と酸素の混合ガスにより吹込むと羽口近傍での CaO 滓化が促進されるため、 CaO , CaF_2 , 酸化鉄混合フラックスの上部添加に窒素によるガス攪拌を組合せた方法よりも、少量のフラックス原単位で同程度の脱りんが可能であると報告されている^{49), 53), 62)}。内管から CaO , CaF_2 , ミルスケールの混合フラックスを窒素により湯面上に吹付け、外管からは酸素を吹付けるランス（ブラッシング・ランス）を用いることにより、フラックスの滓化が促進されて、りんおよび硫黄の分配比が高くなっている⁵⁷⁾。生成したスラグ中の全鉄濃度は約3~13%であり、フラックスのみの吹付けにおける全鉄濃度10~27%よりも低い値になっている⁵⁷⁾。同じ CaO 原単位のもとで、酸化鉄を含むフラックスをアルゴンにより吹込んだ場合と機械攪拌下で酸素上吹きを併用しながら同一フラックスを上部添加した場合を比較すると、脱りん率は同程度であるが脱硫率は吹込み法の方が優れている⁶⁴⁾。酸素上吹きを併用してフラックスを吹込んだ場合の処理後の全鉄濃度は2~8%、これに対し、窒素による攪拌を行いながらフラックスを上部添加した場合の全鉄濃度は20~40%であり、吹込み法において全鉄量が低いため硫黄の分配比は高くなる⁶⁶⁾。

高炉鑄床において CaO , CaF_2 , ミルスケールの混合フラックスを空気により湯面上に吹付けた実験では、フラックス添加直後に脱りん反応が急激に進行し、その後は反応は進行していない⁶⁷⁾。従来の溶銑鍋およびトピード・カーを用いた操業法よりも処理時間の大幅な短縮が認められている。

以上の石灰系フラックスについて、これまでの観察結果を要約するとつぎのとおりである。

ソーダ系フラックスの場合と異なり、酸素による CaO 吹込み法は脱りん反応機構が上部添加法と異なるため、脱りん反応には有利である。攪拌力を強化してスラグ中の全鉄量を下げ、脱炭、脱マンガンを抑制しながら脱硫率を上げることができる。

3.4 処理温度

(1) ソーダ系フラックス

ソーダ灰をあらかじめ溶銑鍋あるいは混銑炉に入れておき、溶銑を注ぎ込む方法による脱硫実験において、温度降下が認められている^{2), 4), 5)}。低温ほど脱硫が進行するが、これはソーダと炭素との反応による Na の気化損失が低温ほど抑えられるからである⁴⁾。逆に温度低下によって溶銑から黒鉛が析出し、ソーダ灰との反応が激しくなって脱硫反応が妨げられるという報告もある⁶⁾。

53) 小野修二郎, 佐藤信吾, 井上 隆, 名木 稔, 木下和宏, 伊藤 虔: 鉄と鋼, 68 (1982), S 967.

54) 野崎 努, 中西恭二, 森下 仁, 山田純夫, 数土文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), 1737: 66 (1980), S 730, S 731.

55) 拝田 治, 竹内秀次, 野崎 努, 江見俊彦, 数土文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), 1744: 66 (1980), S 732: 67 (1981), S 11.

56) 森下 仁, 山田純夫, 反町健一, 久我正昭, 数土文夫, 原 義明, 小沢三千晴: 鉄と鋼, 69 (1983), S 148.

窒素によりソーダ灰を吹込むと温度が低下する^{9),23)}。その理由として、強攪拌によるメタル浴の放射熱損失とランスを介した熱損失とが考えられる⁹⁾。しかし、酸素上吹きを併用することにより温度低下を抑制できることが知られている²³⁾。ソーダ灰を上部添加し、窒素による攪拌を行う方法では温度上昇につれてNa気化損失が大きくなり脱りん率は低下するが、酸素上吹きを併用すればNa歩留りが良くなるので脱りん率の温度依存性はほとんどなくなるという結果が示されている²¹⁾。

ソーダ灰の上部添加法において、酸素上吹きを併用することによりCOの二次燃焼およびNaガスの再燃焼が起り、温度が上昇する²²⁾。酸素の上吹き速度を一定にしてソーダ灰投入速度を2倍、処理時間を1/2倍にする高速処理では、酸素原単位が低下し脱炭量が減少すると同時にCOの二次燃焼量も減少し、それに伴い温度が低下して塩基度が上昇することが報告されている²²⁾。溶銑鍋に蓋をする方法(シュノーケル法)により周囲からの空気巻き込みが抑えられ、蓋内部でのCO、Naの燃焼熱が効率よく浴へ伝達されるため温度降下は小さくなる²²⁾。一方、窒素によるソーダ灰吹込み法において、酸素上吹きを行わなければ、ソーダ灰吹込み速度を大きくすることによってNa、COの発生が多量となり、排ガスの顕熱として系外に持ち去られるため、温度低下が著しくなる²²⁾。

(2) 石灰系フラックス

CaO, CaCO₃, CaF₂, Cの混合フラックスによる脱硫処理ではCaCO₃とメタル中のSiとの反応熱がCaCO₃の分解熱を補うので、CaOを主成分とした脱硫剤と比較して温度降下に差はないといわれている⁵⁶⁾。

石灰系フラックスによる脱りん処理では、処理温度が低いほどりん分配比が高いことは実操業規模の実験においても確認されている^{54),61),64)~66)}。酸素上吹きを併用してCaO, CaF₂, スケールを窒素により吹込んだ実験では、酸素ジェットの火点で復硫反応が起り、この反応速度は高温ほど大きくなるため、硫黄分配比は低下する結果が得られている⁶⁶⁾。

酸素上吹き併用のフラックス上部添加法では、低温ほど脱りん剤の滓化不良が生じ、また温度が高くなると脱りん平衡の面から好ましくないため、脱りん処理温度には適正温度範囲(1,380~1,480℃)が存在すると論じられている^{28),35)}。低温ほど脱炭量が少なく優先脱りんが進行するといわれている^{33),47),64)}。酸素上吹き併用のフラックス上部添加法では、アルゴンによるフラックス吹込み法よりも処理後の温度は高くなる⁶⁴⁾。この理由として、酸素による脱炭反応は発熱反応であるが、酸化鉄による脱炭は吸熱反応であるうえに酸素上吹きによってCOの二次燃焼が起ることが考えられる⁶⁶⁾。吹込んだ酸素の火点近傍にCaOを窒素により吹込むことによってCaOの滓化性が向上し、さらに温度降下を抑えることができるが、ミルスケールを上部添加すると温度低下は大きくなる⁵³⁾。

57) 守屋惇郎, 佐藤光信, 家田幸治, 石川 稔, 松村禎裕: 鉄と鋼, **69** (1983), S150.

58) 原 義明, 小沢三千晴, 森下 仁, 反町健一, 山田純夫, 数土文夫: 鉄と鋼, **69** (1983), S176.

59) 石坂 祥, 豊田剛治, 田口喜代美, 中村英夫: 鉄と鋼, **69** (1983), S954.

60) 田中 功, 村上昌三, 佐藤宜雄, 井上 力, 矢動丸成行, 井ノ口和好, 佐々木健一: 鉄と鋼, **69** (1983), S958.

61) 河井良彦, 中村英夫, 川上公成, 豊田剛治, 石坂 祥, 海老沢勉: 鉄と鋼, **69** (1983), 1755.

62) 竹内秀次, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦, 大谷尚史: 鉄と鋼, **69** (1983), 1771.

63) 斎藤健志, 中西恭二, 三崎規生, 中井一吉, 大西正之: 鉄と鋼, **69** (1983), 1802.

64) 梅沢一誠, 松永 久, 有馬良土, 殿村重彰, 古垣一成: 鉄と鋼, **69** (1983), 1810.

65) 佐々木清和, 中島啓之, 奥村治彦, 山田容三, 後藤裕規, 住田守弘, 辻野良二: 鉄と鋼, **69** (1983), 1818.

66) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥: 鉄と鋼, **69** (1983), 1825.

67) 梶川脩二, 大槻 満, 伊藤春男, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, **70** (1984), S124.

3.5 復りん、復硫、気化脱りんおよび気化脱硫

実験室規模の実験において復りん、復硫、気化脱りんおよび気化脱硫に関する研究は数多く発表されている¹⁾が、実操業規模でのそれらの現象に関する報告はほとんどないのが現状である。

ソーダ系、石灰系フラックスによる溶銑予備処理において、復りん、復硫はほとんど認められていない。その理由は、スラグ-メタル界面積とバルク浴の体積の比が実験室規模のそれと比べて著しく小さいためと考えられる。その他の理由としては実操業規模では、フラックス吹込み法、酸素上吹き併用などによって、同一反応容器内で部分的に酸素ポテンシャルが大きく変化しているためと考えられる。

酸素上吹き併用のソーダ灰上部添加法において、処理後のりん濃度とスラグ重量から計算して、気化脱りんは起っていない²¹⁾。酸素上吹き併用のソーダ灰吹込み法におけるダスト中のりん、硫黄量から、それぞれの全反応量に対する割合を求めると5%以下となり、実操業規模では気化脱りん、気化脱硫は無視できると述べられている²³⁾。酸素上吹きを行いながら、CaO, CaF₂, スケールを窒素により溶銑中に吹込んだ実験において、気相中にCOSとSO₂が検出されたこと、および物質収支計算から気化脱硫が起っていると報告されている⁶⁶⁾。

4. ソーダ系フラックスと石灰系フラックスの比較

ソーダ系フラックスはNa₂CO₃自体が低融点(848°C)であり、塩基度の高低にかかわらず溶銑処理温度域で良好な流動性を有する。石灰系フラックスは高塩基度においてCaO過飽和組成になると流動性が低下する。流動性を保つためにはスラグ中の酸化鉄濃度を常に高く保つ必要があるが、この方法では脱炭が促進される。このため、酸化力のない融点降下剤としてCaF₂, CaCl₂などが用いられるが、これらを多量に使用すれば耐火物の溶損の原因となる³³⁾。

ソーダ系フラックスはNa₂CO₃またはNa₂Oと炭素との反応があり、ヒュームが発生する。前述したとおり、酸素上吹きを併用することで、Naの気化損失をある程度まで抑えることができる。ソーダ系フラックスによる処理においては、このNaの気化損失よりもむしろ耐火物の侵食の問題が大きい。

石灰系フラックスを用いる場合、処理中の酸素ポテンシャルを高く維持することにより、ソーダ系フラックスと同等のりん分配比が得られる⁶¹⁾。しかし、高い酸素ポテンシャルのために、同時脱硫力はソーダ系フラックスに劣る⁸²⁾。各フラックスを酸素と窒素の混合ガスにより溶銑中に吹込んだ実験結果の一例をFig. 1に示す。石灰系フラックスを用いた場合、脱硫は脱りんよりも遅れて起り、脱マンガンがわずかに進行する以外は、ソーダ系、石灰系フラックスともメタル成分の挙動はほぼ同じである。

ソーダ系フラックスによる実操業規模の研究において、実験後のスラグを水処理することによりソーダ灰の再生および有価成分の回収が効率良く行われている^{83)~85)}。石灰系フラックスについては、処理後のスラグを全量脱珪処理に用いた報告がある⁸⁶⁾。

68) 大西稔泰, 高木 弥, 猪飼善弘, 勝田順一郎, 武林俊治, 小倉哲造: 鉄と鋼, **70** (1984), S 127.

69) 山瀬 治, 平野 稔, 寺田 修, 宮脇芳治, 岩崎克博, 山田健三: 鉄と鋼, **70** (1984), S 1011.

70) 堀口 浩, 古崎 宣, 稲葉東實, 山本利樹, 吉田基樹, 山本弘明, 本多清之: 鉄と鋼, **70** (1984), S 1013.

71) 山本亮二, 中谷源治, 伊藤春男, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, **71** (1985), S 107.

72) 鷲尾 勝, 山田純夫, 山田博右, 江本寛治, 浜田俊治, 森 淳: 鉄と鋼, **71** (1985), S 109.

73) 川崎正蔵, 高木 弥, 神森章光, 青木松秀, 小倉哲造, 羽鹿公則: 鉄と鋼, **71** (1985), S 112.

74) 石川 稔, 加藤木健, 大喜多義道, 神山芳樹: 鉄と鋼, **71** (1985), S 114.

75) 高田至康, 中西恭二, 仲村秀夫, 江島彬夫: 鉄と鋼, **63** (1977), S 118.

76) 金子敏行: 鉄と鋼, **69** (1983), S 953.

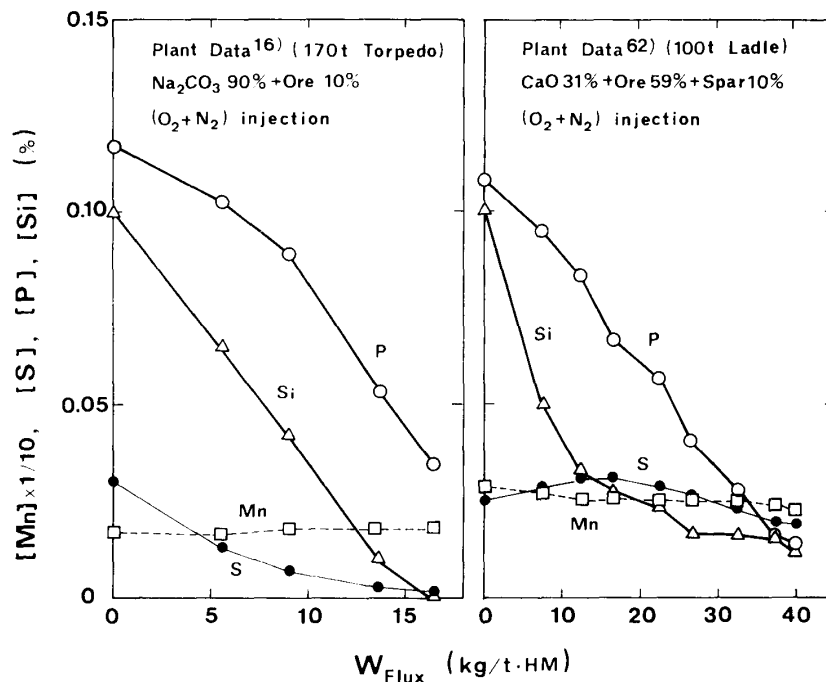


Fig.1 Oxidation behavior of Si, P, S and Mn in soda- and lime-based fluxes.

前報¹⁾および本稿で述べたようにソーダ系フラックスは石灰系フラックスよりも優れた脱りん、脱硫剤であることは確かである。ソーダ系フラックスを実操業に適用する場合の問題点は Na の気化損失と耐火物侵食の問題であり、石灰系フラックスについては脱硫処理の位置づけと CaF_2 , CaCl_2 などの媒溶剤を含むスラグの再利用の問題である。溶銑脱りん、脱硫処理を極低りん低硫鋼製造のためのプロセスと考えるか、あるいは全量処理を目的とする新しい製鋼プロセスと考えるかによってフラックスの選択は異なってくるものと考えられる。

5. 結 言

ソーダ系および石灰系フラックスによる溶銑予備処理に関する従来の工業的規模での研究を概括した。

今後原料事情の悪化により溶銑中の P, S 濃度の上昇が予想され、それに反して鋼の高品質化も一段と進むと思われる。この相反した条件を満たす技術として、溶銑予備処理の重要性は益々大きくなると考えられる。従来の転炉による脱りん後に取鍋内で仕上げ脱りんを行う取鍋精錬法についての研究も近年提出されているが、高温であることが脱りん反応に逆効果であるため、フラックスには大きな脱りん能が必要とされる。溶銑脱りんは低温で行われること自体が大きな意味を持っている。溶銑処理および転炉での熱補償技術の発展とともに、今後、溶銑予備処理は高級鋼製造にとって不可欠なプロセスとなるであろう。

77) 尾野 均, 榊井為則, 森 久: 鉄と鋼, **69** (1983), 1763.

78) Kawakami, M.: Scand. J. Met., **5** (1976), 113.

79) Shanahan, C. E. A.: The Physical Chemistry of Steelmaking, ed by J. F. Elliott, (1956), 136.

80) 原 義明, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦: 鉄と鋼, **68** (1982), S1025.

81) 稲葉東實, 伊美哲生, 吉田基樹, 和気 誠, 加藤秀夫, 金子敏行: 鉄と鋼, **69** (1983), S950.

82) 中村英夫, 河井良彦, 川上公成, 山田健三, 豊田剛治: 鉄と鋼, **69** (1983), S144.

83) 植田嗣治, 丸川雄浄, 城田良康: ソーダと塩素, **12** (1981), 655.

84) 松尾輝夫, 横大路照男, 吉田 誠, 山本誠二, 山本里見, 福田昭一: 鉄と鋼, **69** (1983), 937.

85) 加藤達雄, 田島一夫, 山下 申, 小倉英彦, 半明正之: 鉄と鋼, **69** (1983), 1878.

86) 住田守弘, 安藤道英, 中村皓一, 野瀬正照, 中島啓之, 高橋義則: 鉄と鋼, **69** (1983), S959.